



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) POR PLASMA FRIO

CAROLINA DOS SANTOS CARDOSO

Florianópolis
Dezembro/2016

Carolina dos Santos Cardoso

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) POR
PLASMA FRIO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Nito Angelo Debacher

Coorientador: Taís Felix

Florianópolis
Dezembro/2016

Carolina dos Santos Cardoso

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) POR
PLASMA FRIO**

Prof. Dr. Luciano Vitali
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador

Prof Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Prof. Glaucio Régis Nagurniak

Florianópolis
Dezembro/2016

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por nunca ter me deixado desistir deste sonho.

Aos meus pais, por ter tornado este sonho real. Sem o esforço e o apoio de vocês, com certeza eu não teria chegado até aqui, amo vocês.

Ao meu irmão, mesmo ele não tendo compreendido todas às vezes que eu deixei de fazer algo com ele para estudar.

Ao professor Nito Angelo Debacher pela paciência, orientação e todos os puxões de orelha que contribuíram para tirar este trabalho do papel.

À Taís Felix pela amizade, paciência e por todas as horas dedicadas me ensinando e ajudando sempre e claro pelas análises de XPS.

À Thayse por todo apoio, amor e paciência que teve comigo nesses últimos meses. Muito obrigada!

A todos os colegas do laboratório 214 que de certa forma me ajudaram, principalmente ao Felipe Cassini, pelo incentivo e conselhos de sempre.

Ao Idejan que disponibilizou o PLA para a realização deste trabalho.

Ao pessoal de Portugal, Joao Trigueiro, Nenad Bundaleski e ao professor Orlando Teodoro que realizaram as análises de XPS tornando possível o meu conhecimento por esta técnica incrível.

À professora Marta por possibilitar a realização da técnica de microscopia de força atômica.

A todos os meus amigos que me ajudaram e estiveram presente em todos os momentos ao longo da minha vida. Especialmente aos que fiz durante estes quase cinco anos. Vocês fizeram da minha graduação uma fase da minha vida da qual jamais vou esquecer. Principalmente aos amigos da minha turma. Obrigada a todos pelas horas de estudo divididas, pelo conhecimento, amizade, parceria e alegria que todos me trouxeram, tenho orgulho de vocês. Acabou e parece que foi ontem!

À Fernanda e a Rhannanda pela amizade e incentivo nas horas difíceis. Obrigada por me ajudarem milhares de vezes. Tenho certeza que vocês vão longe.

Ao Roger, Caetano, Breno, Nicolazi e ao Scheide. Obrigada pela amizade, vocês são demais!

À Marina, por quem eu vou ser sempre grata pela amizade e por tudo. Sem você eu não sei como teria sido tudo isso. Obrigada por todas as histórias vividas, por todo o sofrimento e aprendizado que dividimos e passamos juntas.

Por fim agradeço a todos que ajudaram de forma direta ou indiretamente na realização do curso e deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. PLASMA FRIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS	14
2.2. APLICAÇÕES DO PLASMA FRIO	15
2.3. POLÍMEROS	16
2.3.1. Polímeros Biodegradáveis	17
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	18
2.4.1. Medidas de Ângulo de Contato	18
2.4.2. Medida de Energia de Superfície	20
2.4.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-x (XPS)	21
2.4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	22
2.4.5. Difratometria de raios-X (DRX)	22
3. OBJETIVOS	24
3.1. OBJETIVO GERAL	24
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4. METODOLOGIA	25
4.1. MATERIAIS	25
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.3. SISTEMA DE PLASMA FRIO	25
4.4. CARACTERIZAÇÃO DO PLA PELA POR MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	26
4.5. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR AFM	28
4.6. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR XPS	29
4.7. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR DRX	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	31
5.2. MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO	32

5.1.1 Medida da Energia de Superfície	34
5.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	35
5.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)	36
6. CONCLUSÕES	45
7. TRABALHOS FUTUROS	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: BOMBARDEIO DE ESPÉCIES GERADAS PELO PLASMA SOBRE A SUPERFÍCIE DO POLÍMERO.	15
FIGURA 2: ESTRUTURA DO MONÔMERO DO PLA.	18
FIGURA 3: ÂNGULO DE CONTATO ENTRE A GOTA DE UM LÍQUIDO E UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA.....	19
FIGURA 4: RELAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO PARA (A) SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA E (B) SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA.	20
FIGURA 5: ELEMENTOS BÁSICOS DE UM XPS.....	21
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	22
FIGURA 7: ESQUEMA DO SISTEMA DO REATOR DE PLASMA FRIO. REATOR (1); GÁS DE ALIMENTAÇÃO (2); FONTE (3); BOMBA DE VÁCUO (4).	26
FIGURA 8: DIFRATOGRAMA DO PLA EM FORMA DE PELLET SEM O TRATAMENTO POR PLASMA.	31
FIGURA 9: DIFRATOGRAMA DO POLI (ÁCIDO LÁTICO) COM A LINHA BASE....	32
FIGURA 10: IMAGENS DO ÂNGULO DE CONTATO DA SUPERFÍCIE COM RELAÇÃO À ÁGUA, PARA DIFERENTES TEMPOS DE APLICAÇÃO DE PLASMA. A) AMOSTRA SEM TRATAMENTO. B) 5 MIN DE TRAT. C) 10 MIN DE TRAT. D) 20 MIN DE TRAT. E) 30 MIN DE TRAT.....	32
FIGURA 11: VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DAS AMOSTRAS DE PLA, QUE FORAM TRATADAS POR PLASMA FRIO EM DIFERENTES TEMPOS DE 0, 5, 10 20 E 30 MINUTOS.	33
FIGURA 12: ANÁLISE QUANTITATIVA DA RUGOSIDADE DAS AMOSTRAS DE PLA QUE FORAM TRATADAS POR PLASMA FRIO EM DIFERENTES TEMPOS DE 0, 5, 10 20 E 30 MINUTOS.	35
FIGURA 13: IMAGENS DA SUPERFÍCIE DO PLA EM TRÊS DIMENSÕES: A) SEM TRATAMENTO. B) 5 MIN DE TRAT. C) 10 MIN DE TRAT. D) 20 MIN DE TRAT. E) 30 MIN DE TRAT.....	36
FIGURA 14: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO C1S DO PLA ANTES DO TRATAMENTO POR PLASMA.....	37
FIGURA 15: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO O1S DO PLA ANTES DO TRATAMENTO POR PLASMA.....	37

FIGURA 16: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO C1S DO PLA DEPOIS DO TRATAMENTO POR PLASMA DE O ₂	39
FIGURA 17: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO O1S DO PLA DEPOIS DO TRATAMENTO POR PLASMA DE O ₂	39
FIGURA 18: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO C1S DO PLA APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	41
FIGURA 19: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO O1S DO PLA APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	41
FIGURA 20: DECONVOLUÇÕES DOS PICOS NA REGIÃO N1S DO PLA APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CONDIÇÕES DO SISTEMA DE PLASMA FRIO PARA O TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE PLA QUE FORAM CARACTERIZADAS PELAS MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA E SUPERFÍCIE..	27
TABELA 2: CONDIÇÕES DO SISTEMA DE PLASMA FRIO PARA O TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE PLA QUE FORAM CARACTERIZADAS PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.	28
TABELA 3: CONDIÇÕES DO SISTEMA DE PLASMA FRIO PARA O TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE PLA QUE FORAM CARACTERIZADAS PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X. .	29
TABELA 4: VALORES ESTIMADOS DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO PLA SEM TRATAMENTO E COM TRATAMENTO POR 30 MIN APÓS 35 DIAS.....	34
TABELA 5: COMPOSIÇÃO TOTAL DE CARBONO NA SUPERFÍCIE DO PLA SEM TRATAMENTO E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE C1S.	38
TABELA 6: COMPOSIÇÃO TOTAL DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO PLA SEM TRATAMENTO E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE O1S.....	38
TABELA 7: COMPOSIÇÃO TOTAL DE CARBONO NA SUPERFÍCIE DO PLA E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE C1S APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE O ₂	40
TABELA 8: COMPOSIÇÃO TOTAL DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO PLA E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE O1S APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE O ₂	40
TABELA 9: COMPOSIÇÃO TOTAL DE CARBONO NA SUPERFÍCIE DO PLA E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE C1S APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	42
TABELA 10: COMPOSIÇÃO TOTAL DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO PLA F A QUANTIDADE RELATIVO DOS GRUPOS NA REGIÃO DE O1S APÓS TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	42
TABELA 11: COMPOSIÇÃO TOTAL DE NITROGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO PLA E A QUANTIDADE RELATIVA DOS GRUPOS NA REGIÃO DE N1S APÓS O TRATAMENTO POR PLASMA DE N ₂	43

TABELA 12: COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS E DE GRUPOS FUNCIONAIS NA SUPERFÍCIE DO PLA ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO POR PLASMA DE O ₂ E N ₂	43
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

PLA – Poli (ácido láctico).

AFM – Microscopia de força atômica.

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-x.

DRX – Difractometria de raios-x.

DBD – Descarga de barreira dielétrica.

LISTA DE SÍMBOLOS

K – Kelvin.

γ_S – Energia de superfície do sólido.

γ_L – Energia de superfície do líquido.

γ_{SL} – Energia de superfície.

γ^p – Componente polar.

γ^d – Componente dispersiva.

pH – Potencial de hidrogênio.

A_c – Área cristalina.

A_t – Área total.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com a proposta de modificar a superfície do poli (ácido láctico) – PLA através da técnica de plasma frio. O PLA sob a forma de filme foi tratado por plasma frio em diferentes condições que provocaram a inserção de grupos polares a superfície e a mudança de algumas propriedades do polímero como a molhabilidade, rugosidade. Para verificar a eficiência da técnica, as amostras foram caracterizadas pela análise das medições de ângulo de contato e energia de superfície, análise da morfologia da superfície por microscopia de força atômica (AFM), além da análise da composição química da superfície com a espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) e a determinação da cristalinidade por difração de raios-x (DRX) do PLA. Os resultados de ângulo de contato mostraram que a superfície do PLA mudou de hidrofóbica para hidrofílica e após trinta cinco dias houve uma restauração hidrofóbica total. A análise de AFM mostrou um aumento considerável da rugosidade devido ao ataque do plasma que causa erosão na camada superficial do PLA. Através da técnica de XPS verificou-se a inserção de oxigênio e nitrogênio formando grupos polares. A técnica de difração de raios-x mostrou que o PLA utilizado neste trabalho apresenta baixa cristalinidade aproximadamente 12,5 %.

Palavras-chave: *poli (ácido láctico), modificação, plasma frio.*

1. INTRODUÇÃO

A produção industrial de materiais plásticos de origem fóssil e o seu consumo cresceu muito nas últimas décadas, o que causa preocupação com o meio ambiente devido ao longo período necessário para sua degradação. No Brasil o plástico representa 13,5% dos resíduos sólidos gerados, a grande maioria destes materiais poderia ser reciclada e retornar ao mercado e gerar economia de energia, por exemplo, ao invés de ser descartado em aterros de forma indevida, causando problemas ambientais.¹ Portanto a produção de polímeros biodegradáveis se torna uma alternativa importante de modo a contribuir para o desenvolvimento sustentável do país.²

Polímeros biodegradáveis são aqueles que podem ser utilizados por micro-organismos, como fungos, bactérias e algas como nutrientes. Geralmente são derivados de fontes renováveis como a celulose e a cana-de-açúcar ou até mesmo de fonte animal como a quitosana ou produzidos por bactérias. Ou seja, são polímeros que produzem menos impacto ambiental durante todo seu processo desde a produção até seu esgotamento como material útil, quando comparado aos polímeros não biodegradáveis.²

O PLA utilizado neste trabalho é um polímero biodegradável produzido a partir do ácido láctico cuja matéria-prima pode ser proveniente de fontes renováveis como milho, mandioca, beterraba, cana de açúcar entre outras.³ O poli (ácido láctico) sendo biodegradável é uma opção interessante para substituir materiais não biodegradáveis, pois possui propriedades semelhantes aos polímeros de origem fóssil, como rigidez, transparência, elasticidade entre outras.² Outra alternativa interessante é desenvolver metodologias para modificar a superfície polimérica mantendo todas as suas propriedades físico-químicas.

Estudos mostram que a aplicação de plasma ou descargas elétricas por gás ionizado em superfícies poliméricas é possível obter modificações importantes mantendo suas características originais.⁴

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PLASMA FRIO: CONSIDERAÇÕES GERAIS

A matéria possui quatro estados físicos, o estado sólido, líquido, gasoso e o plasma. O plasma é considerado o quarto estado da matéria, denominado pela primeira vez por Langmuir em 1928.⁶

O plasma pode ser definido como um gás ionizado, onde pelo menos um elétron não está ligado a um átomo ou molécula. O plasma é constituído por uma mistura de elétrons, átomos, moléculas altamente excitadas, íons, radicais e partículas neutras.⁶

O grau de ionização é a proporção de espécies carregadas e espécies neutras, que pode variar num sistema de plasma. No plasma nem todas as espécies precisam estar ionizadas e considera-se totalmente ionizado quando o grau de ionização é próximo da unidade. O plasma é considerado parcialmente ionizado quando o grau de ionização é menor que um. O plasma em geral é quase neutro, isto é, a concentração de espécies positivas e negativas estão em equilíbrio.⁶

O plasma é dividido em duas categorias: plasma de alta temperatura, equivalente a temperatura da fusão nuclear e plasma de baixa temperatura inferior a 70 mil Kelvin. O plasma de baixa temperatura é dividido em duas categorias: plasma térmico e plasma frio. O plasma térmico é considerado em equilíbrio termodinâmico local, isto é quando a temperatura dos elétrons é semelhante a temperatura das espécies constituintes do gás. Esta condição de plasma térmico é extrema e altamente energética operando em temperaturas acima de 3 mil Kelvin. Ao contrário, quando a temperatura dos elétrons é muito maior do que a das espécies oriundas do gás, o plasma é considerado em desequilíbrio termodinâmico local, definido como plasma frio, e possibilita sua manipulação em condições mais seguras e aplicações mais controladas operando em temperatura ambiente.⁶

Geralmente a formação de plasma em sistemas controlados ocorre pela descarga elétrica por meio da aplicação de tensão e corrente controlada em um gás fluindo entre dois eletrodos. A descarga pode ocorrer de várias formas, dependendo da tensão e corrente, pressão e das condições do sistema e do interesse em produzir plasma térmico ou plasma frio.⁷

A formação de faíscas entre os eletrodos também pode ser evitada com o uso de fontes pulsadas e o uso de uma barreira dielétrica entre os eletrodos. Desta

forma uma descarga luminescente e silenciosa é formada no sistema, chamada de descarga de barreira dielétrica (DBD).⁸

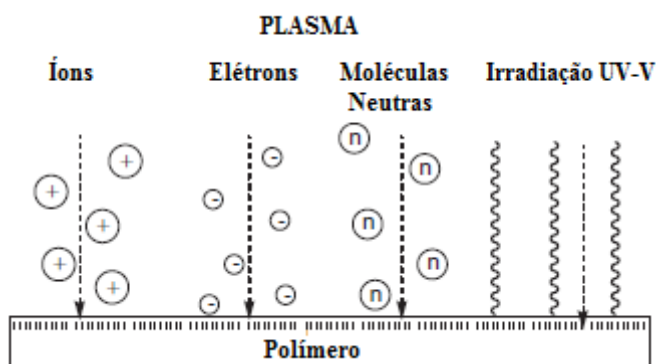
As cargas elétricas acumuladas na barreira a dielétrica formam um campo elétrico oposto que interrompe o fluxo da corrente, produzindo microdescargas. A barreira dielétrica evita que a faísca ou arco elétrico ocorra entre os eletrodos. O uso de DBD possibilita várias aplicações, pois opera em pressão atmosférica e com o emprego de diferentes gases.⁶

2.2. APLICAÇÕES DO PLASMA FRIO

O plasma frio possui várias aplicações, algumas delas é a deposição de vapor químico em microeletrônica para revestimentos, metalurgia de plasma para a produção de ozônio, na engenharia médica, tratamentos de tecidos sintéticos, tratamento de polímeros, descontaminação de água, ar e outros.⁶

A modificação da superfície de materiais como polímeros pode lhe conferir e agregar várias características de interesse. Um dos modos de modificar superficialmente um material é através de processos químicos, porém estes podem alterar algumas propriedades mecânicas e físico-químicas do material de interesse além de gerar resíduos, muitas vezes com potencial tóxico. O tratamento com plasma frio, no entanto pode ser controlado de forma a tratar apenas uma finíssima camada da superfície (figura 1) sem alterar qualquer outra propriedade do material.⁴

Figura 1: Bombardeio de espécies geradas pelo plasma sobre a superfície do polímero.



Fonte: Adaptado de (10).

A modificação superficial do polímero por plasma acontece de várias formas; pela inserção de grupos funcionais na superfície; pelo aumento da rugosidade da superfície; pelo aumento de cargas estáticas aderidas á superfície; entre outras.¹¹

Estas modificações atuam diretamente nas propriedades físicas superficiais como polaridade, adesão e molhabilidade.¹⁰

A funcionalização da superfície polimérica pode ser determinada utilizando um equipamento de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x que analisa a composição química do polímero depois do tratamento.¹⁰

A molhabilidade de um polímero pode ser medida através da medida de ângulo de contato e da energia superficial do polímero e a rugosidade pode ser analisada por análises de microscopia de força atômica.³

A variação do ângulo de contato de uma superfície polimérica após o tratamento por plasma está relacionada ao tipo de gás e as condições do tratamento. A utilização de gases para gerar o plasma como o oxigênio, nitrogênio ou argônio geram polímeros mais hidrofílicos. Porém, o caráter hidrofílico do polímero após o tratamento com plasma vai se perdendo ao longo do tempo.⁶

Esta restauração hidrofóbica ocorre, pois os grupos funcionais ancorados podem se difundir a partir da camada superior do polímero e o material pode recuperar sua forma inicial ou ocorre quando as cargas dos polímeros que não sofrem esta difusão são neutralizadas ao longo do tempo em contato com a atmosfera.¹⁰

Jordá-Vilaplana et al.,³ estudou a modificação superficial do poli (ácido láctico) por plasma frio e após o tratamento usando ar atmosférico verificou a inserção de grupos polares e um aumento na rugosidade e da molhabilidade. A energia superficial teve seu valor duplicado, comparado a superfície não tratada. Por fim o método mostrou-se bom para aumentar a molhabilidade e rugosidade do material.³

Portanto a aplicação do plasma deixa a superfície do polímero extremamente hidrofílica e melhora as propriedades de adesão dos materiais poliméricos. O aumento da energia de adesão do polímero, que está relacionado ao aumento de energia de superfície, aumenta a série de aplicações dos polímeros.⁶

2.3. POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas formadas pela ligação covalente de um grande número unidades de repetição, chamados de monômeros. Estas

macromoléculas possuem dimensões muito maiores do que moléculas simples. Por exemplo, o monômero que se repete na cadeia polimérica do polietileno é o etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), formando desta forma cadeias com elevado peso molecular.¹²

De modo geral os polímeros são classificados de acordo com a sua ocorrência: natural, artificial e sintética. Os polímeros naturais são chamados de biopolímeros, são encontrados a partir de fontes naturais como vegetais ou animais. Já os polímeros artificiais: são obtidos através de modificação química de polímeros naturais a fim de modificar algumas de suas propriedades. Os polímeros sintéticos são obtidos através de reações de polimerização, que são reações químicas que combinam moléculas simples para formar uma cadeia covalente com um grande número de monômeros.¹³

Polímeros sólidos são formados por uma fase cristalina e uma fase amorfa, onde a relação estequiométrica entre estas fases é chamada de grau de cristalinidade.¹²

O grau de cristalinidade de um polímero é uma propriedade importante, pois afeta diversas propriedades finais do material, como transparência a luz, barreira de vapor e a difusão de água pelas camadas superficiais do polímero e ainda o ataque enzimático é dificultado por segmentos rígidos, no caso de polímeros biodegradáveis.¹²

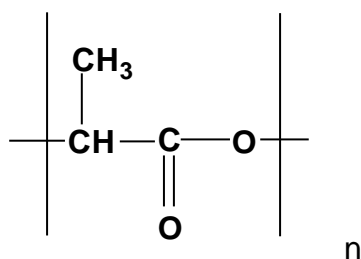
2.3.1. Polímeros Biodegradáveis

Um material é considerado biodegradável quando micro-organismos como bactérias, fungos e algas podem utilizar polímeros como fonte de nutriente no meio em que eles se encontram. Para que isto ocorra, os micro-organismos precisam produzir enzimas apropriadas para quebrar as ligações químicas do material. Além disso, simultaneamente precisam de uma condição especial no meio para poder biodegradar o polímero, como a temperatura, umidade, disponibilidade de oxigênio e pH.¹²

A biodegradação pode ocorrer de forma aeróbica que ocorre na presença de oxigênio e anaeróbica na ausência de oxigênio.¹²

O poli (ácido láctico) é um polímero biodegradável proveniente do ácido láctico obtido de fontes renováveis como milho, mandioca, beterraba, entre outras. O PLA é um poliéster alifático, semicristalino.³ A sua estrutura está ilustrada na figura 2.

Figura 2: Estrutura do monômero do PLA.



O PLA possui propriedades mecânicas comparáveis aos polímeros de origem fóssil, como elasticidade, rigidez transparência, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem.²

O poli (ácido láctico) tem grande aplicação em áreas médicas na confecção de implantes e fixações ósseas, na indústria têxtil, para confecção de fibras, sacolas plásticas, filmes para agricultura e outras aplicações.^{2,13}

Este material é um dos polímeros biodegradáveis mais promissores que existe no mercado. Ele é produzido por diferentes companhias de diferentes partes do mundo como a Nature Works, Lacea, Lacty entre outras.²

Em vista de todo este conhecimento, o poli (ácido láctico) pode ser modificado através da tecnologia de plasma frio, que é uma técnica promissora que vem sendo aplicada com bons resultados na modificação de superfícies poliméricas, com a finalidade de modificar a energia livre de superfície e suas propriedades como a molhabilidade e a rugosidade.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para fornecer uma caracterização superficial do poli (ácido láctico) neste trabalho, foram realizadas análises de medidas de ângulo de contato e de energia de superfície, microscopia de força atômica, espectroscopia fotoeletrônica e difração de raios-x.

2.4.1. Medidas de Ângulo de Contato

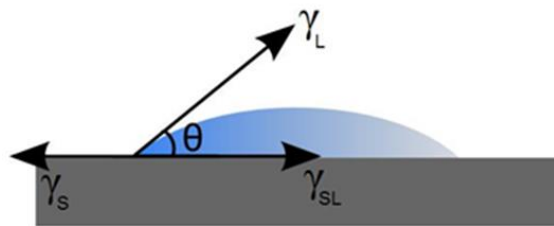
Molhabilidade é a habilidade que um líquido possui em espalhar-se infinitamente sobre uma superfície sólida. Esta propriedade depende das forças de adesão do sólido/líquido e das forças de coesão líquido/líquido. Sendo as forças de coesão, forças atrativas entre as moléculas de um líquido e as forças de adesão,

forças de atração entre um líquido e uma superfície sólida. Portanto, quando um líquido se espalha completamente sobre o sólido, as forças de adesão sólido/líquido são maiores que as forças de coesão do líquido. Neste caso se diz que o líquido molha completamente o sólido. Se o líquido não se espalhar muito sobre a superfície sólida, maior será o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido.¹⁵

Através das medidas de ângulo de contato entre uma gota líquida e a superfície de um material sólido é possível investigar propriedades como molhabilidade ou o caráter hidrofílico/hidrofóbico por meio da interação da superfície do sólido e do líquido.^{15,16}

O ângulo de contato entre o plano tangente de uma gota e o plano da superfície sólida pode ser medido através da relação entre as energias das três superfícies, sólido-líquido-gás (figura 3) que é dada pela equação de Young (equação 1).¹⁴

Figura 3: Ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida.



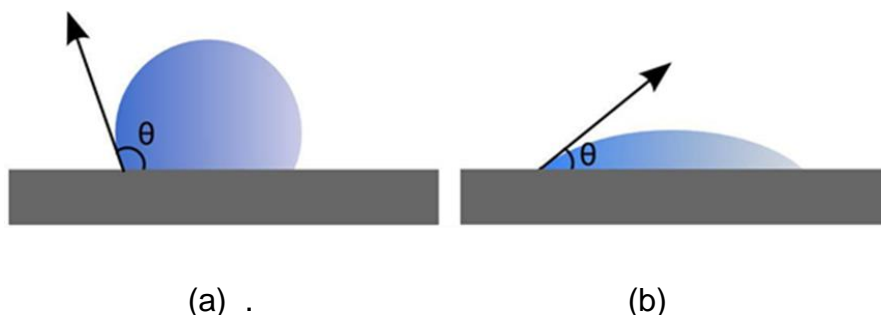
Fonte: (17).

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1)$$

No qual sólido-vapor (γ_S) corresponde à energia de superfície do sólido, sólido/líquido (γ_{SL}) correspondente à energia de superfície da interface entre o sólido e o líquido e líquido/vapor (γ_L), referente a energia de superfície do líquido.¹⁵

Quando um líquido polar se deposita completamente sobre a superfície sólida, em geral ele exibe um ângulo de contato entre zero e 30°, neste caso o material é considerado hidrofílico. Porém, se o líquido polar não se depositar completamente, apresentará ângulos de contato maiores, podendo chegar até 180°. O material neste caso é considerado hidrofóbico. Na figura 4 está ilustrado uma superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.⁹

Figura 4: Relação do ângulo de contato para (a) superfície hidrofóbica e (b) superfície hidrofílica.



Fonte: (17).

2.4.2. Medida de Energia de Superfície

O efeito da tensão superficial de um líquido pode ser explicado pelas forças de atração de van der Waals, onde as moléculas no interior de um líquido, por exemplo, estão sujeitas a essas forças de atração em todas as direções e as moléculas situadas na superfície de separação líquido/ar estão sujeitas a uma força em direção ao interior do líquido. Portanto, a diferença de energia entre as moléculas da superfície e do interior do líquido causam o efeito físico da tensão superficial, onde há uma contração na superfície, sendo esta a região de maior energia.¹⁵ Fowkes sugeriu que a energia de superfície poderia ser descrita como a soma (equação 3) das componentes polar γ^p , que representa as interações polares e ligações de hidrogênio, e da dispersiva γ^d , que compreende interações de forças intermoleculares e de van der Waals.¹⁸

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

Para sólidos a tensão superficial é denominada energia superficial para sólidos, não pode ser medida diretamente pela medida de ângulo de contato.

Owens e Wendt propuseram um modo de estimar a energia de superfície através da aproximação de um modelo geométrico mostrado na (equação 3) usando dois líquidos com componentes γ_L^d e γ_L^p conhecidas junto com as medidas de ângulo de contato pode-se estimar γ^d e γ^p ^{15,19}:

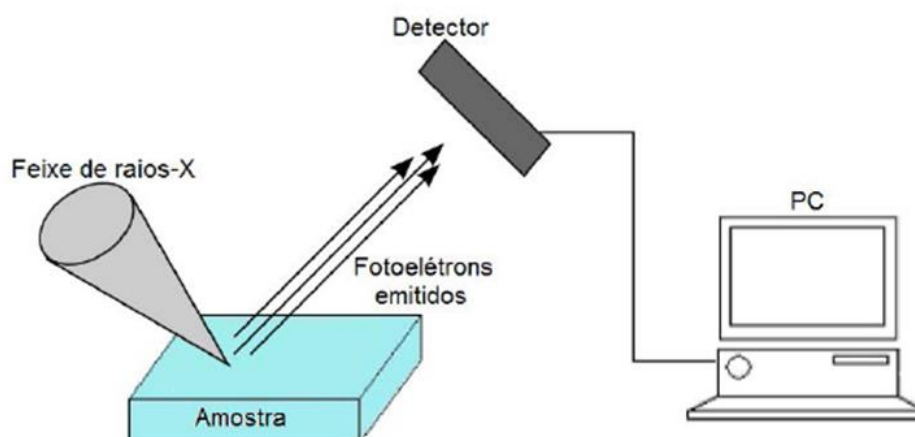
$$\left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] x \left[\frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right] = \sqrt{\gamma_s^p} x \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

2.4.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-x (XPS)

A análise química superficial por espectroscopia fotoeletrônica, é baseada na irradiação de um feixe de fótons de raios-x que penetra superfície do material com uma profundidade de um picômetro. Esta irradiação provoca uma ejeção de fotoelétrons da camada mais interna do átomo. A partir da análise destes fotoelétrons é possível determinar a energia de ligação e espectro fotoeletrônico é produzido. Por este motivo é possível identificar os elementos presentes na superfície, pois cada elemento tem um valor de energia específico.^{20,21}

O tipo do orbital do qual o elétron é ejetado está ligado ao tipo de átomo vizinho e a natureza destes, afeta a energia de ligação do elétron. A varredura dos picos dos elementos individuais permite revelar os tipos de grupos e a ligação química nas moléculas presentes na superfície da amostra. Isto acontece, pois há uma variação das energias de ligação, provocando em um deslocamento do pico, pois muda o estado de oxidação e o ambiente químico dos elementos.²⁰ A figura 5 ilustra o equipamento utilizado por esta técnica.

Figura 5: Elementos básicos de um XPS



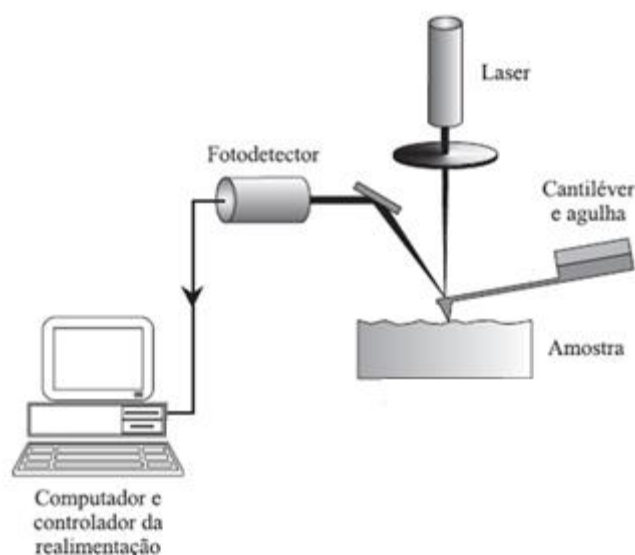
Fonte: (17).

2.4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio básico da microscopia de força atômica está associado a uma varredura da superfície utilizando uma sonda. Esta sonda é constituída por uma ponta da ordem de dezenas de angstroms. A sonda fica conectada a uma alavanca chamada de cantilever. Ao longo da varredura da amostra, as forças de interações interatômicas entre a ponta da sonda e a superfície do material levam à deflexão do cantilever. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido para um detector. O laser é irradiado para ser mais fácil medir a deflexão do cantilever. Esta varredura possibilita obter uma imagem topográfica do material com resolução atômica, que permite informar certas propriedades do material.²²

O microscópio de força atômica (sigla em inglês, AFM) (figura 6) possibilita a visualização desde a morfologia até o estudo avançado da estrutura e propriedades do material em escala nanométrica. Uma das aplicações do AFM aos polímeros, que é realizada neste trabalho, é o estudo da rugosidade na superfície.²²

Figura 6: Ilustração do funcionamento do microscópio de força atômica (AFM).



Fonte: (22).

2.4.5. Difratometria de raios-X (DRX)

Difração é um fenômeno físico resultante de uma interferência entre feixes de raios-x e planos cristalinos. O método de difração de raios-x é uma técnica

importante para a análise quantitativa da cristalinidade de uma amostra, pois todo material apresenta um padrão de difração característico.²³

A difração de raios-x em polímeros se baseia no fato de que os polímeros podem formar cristais da mesma maneira que os compostos inorgânicos. Polímeros não cristalizam de maneira fácil, é necessário que existam algumas condições como um alto nível de organização dos monômeros. Portanto a geometria da unidade monomérica de partida está diretamente relacionada a organização da macromolécula como um todo. Polímeros com ramificações de várias dimensões tem dificuldade de se cristalizar.²³

Além disso, a cristalização de polímeros esta diretamente ligada às condições em que a mesma ocorre, como condições experimentais, como a velocidade de resfriamento, pressão, etc. Através da técnica de difração de raios-x é possível determinar a cristalinidade de um polímero, a fração (percentual).¹⁷

O método em que se determina a cristalinidade a partir do difratograma obtido se dá a partir de ajustes matemáticos e de cálculo de área das curvas dos picos cristalinos e amorfos. A determinação da cristalinidade por DRX pode ser estimada subtraindo-se o pico amorfo da curva total e calculando-se a relação entre a área da curva cristalina (A_c) e da curva total (A_t), segunda a equação 5.²³

$$\frac{A_c}{A_t} \times 100 = \% \text{ de cristalinidade.} \quad (4)$$

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Modificar a superfície do polímero biodegradável poli (ácido lático), por plasma frio de descarga de barreira dielétrica.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e quantificar os grupos funcionais inseridos na superfície polimérica por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-x (XPS).
- Determinar a variação da molhabilidade e rugosidade da superfície polimérica por medidas de Ângulo de contato e Microscopia de Força Atômica (AFM).
- Determinar a cristalinidade do polímero por Difractometria de raios-x (DRX).

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

▪ Amostras de PLA NatureWorks 7000D em *pellets*. M_w 79.000 g mol⁻¹. Polidispersidade 1,70 - Gentilmente cedidas pelo Laboratório POLIMAT, na UFSC.

- Isopropanol - Vetec.
- Diiodometano - Sigma Aldrich.
- Micrômetro - Digimess.
- Seringa - SGE Analytical Science.
- Placa Petri - Dist.
- Gás O₂ - Air Liquide.
- Gás N₂ - White Martins gases industriais.
- Gás Ar - White Martins gases industriais.
- Prensa Hidráulica - Bovenau P15 ST.
- Bomba de Vácuo - Vacuum PFEIFFER, modelo DUO 016 B.
- Fonte - Eni Power Systems, modelo Plasmaloc 2-HF.

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os filmes poliméricos de PLA foram obtidos através de fusão térmica dos *pellets* utilizando uma prensa hidráulica, a uma temperatura de 170 °C, com auxílio de uma políimida de alta resistência. Depois da fusão as amostras de filmes foram cortadas em retângulos de 1,5 x 1,5 cm e lavadas com Isopropanol. A espessura dos filmes produzidos foi obtida a partir de um micrômetro, com um valor em torno de 140 µm.

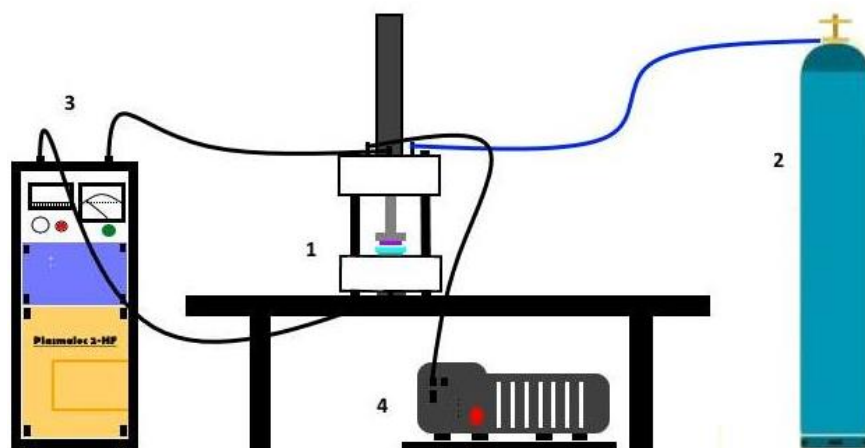
4.3. SISTEMA DE PLASMA FRIO

Durante o tratamento por plasma frio no Lab 214, laboratório de Plasmas e Superfícies, UFSC, houve um acidente que danificou o reator. Por este motivo, todo o tratamento das amostras de PLA foi realizado em Portugal pela doutoranda Taís Felix integrante do grupo de pesquisa do laboratório que estava com bolsa sanduíche realizando trabalho lá na Universidade de Nova Lisboa UNL nos Departamentos de Engenharia Física e Ciência dos Materiais.

O sistema de tratamento por plasma frio usado na UNL foi similar ao que usamos aqui no LAB 214 composto por um reator de barreira dielétrica projetado para modificar superfícies poliméricas.

A figura 7 mostra o reator de geometria cilíndrica com dois eletrodos em paralelo de aço inoxidável. A barreira dielétrica (vidro) fica entre os eletrodos e é suportada sobre o eletrodo inferior. A parede do reator é de acrílico e as tampas superior e inferior, são de poliamida. Na parte superior do reator, há uma entrada para o gás de alimentação e uma saída para a bomba de vácuo. O reator é conectado a uma fonte de alta tensão elétrica, que permite ajustar a potência aplicada ao sistema de corrente alternada. A fonte é conectada ao eixo de cada eletrodo no reator.

Figura 7: Esquema do sistema do reator de plasma frio. Reator (1); gás de alimentação (2); fonte (3); bomba de vácuo (4).



4.4. CARACTERIZAÇÃO DO PLA PELA POR MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

A fim de avaliar a molhabilidade através da medição do ângulo de contato do poli (ácido láctico) e estimar a energia de superfície foram utilizadas algumas condições no tratamento das amostras por plasma. As condições são apresentadas na tabela 1:

Tabela 1: Condições do sistema de plasma frio para o tratamento das amostras de PLA que foram caracterizadas pelas medidas de ângulo de contato e energia e superfície.

Gás	Argônio
Tensão	50 V
Tempo de aplicação	5 - 30 min
Gap	3 mm
Pressão	5 mbar

Neste procedimento foram tratadas quatro amostras em tempos diferentes de 5, 10, 20 e 30 minutos. Aproximadamente uma hora após o tratamento por plasma foi realizada a primeira medida de ângulo de contato nas amostras do PLA, que foi feita em Portugal, pela Taís Felix na Universidade de Nova Lisboa (UNL).

A segunda medida que foi realizada 18 dias após o tratamento e a terceira e última medida foi realizada 35 dias após o tratamento por plasma foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, UFSC.

As análises do ângulo de contato realizadas na UFSC utilizaram um goniômetro Ramé-Hart Inst. Co. A gota de água deionizada foi depositada sobre a superfície de cada amostra com o auxílio de uma seringa. As gotas foram observadas através de uma câmera de alta resolução. O cálculo das médias dos ângulos de contato observados foi feito pelo software do equipamento DROPimage Advanced.

Para estimar a energia de superfície do PLA, foram depositados duas gotas de líquidos diferentes, (água e diiodometano) que possuíam componentes γ_L^p e γ_L^d conhecidas, sobre a superfície de cada amostra com o auxílio de duas seringas para evitar contaminação. Em seguida mediram-se os ângulos entre as gotas de cada líquido e a superfície através do software, igual ao procedimento para medir o ângulo de contato.

Após a medição as médias dos ângulos obtidos para água e o diiodometano foram inseridas no software para o cálculo da energia de superfície e os valores das componentes polar e dispersiva.

Devido a dificuldades experimentais não foram realizadas análises em triplicata, desta forma não foi possível determinar o erro experimental das medidas de ângulo de contato e energia de superfície. Portanto considerou-se um erro experimental de 10% para todos os dados obtidos das medidas de ângulo de contato e energia de superfície, já que este valor é o que é aceito pela literatura para estes tipos de medidas.¹⁶

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR AFM

Para determinar a rugosidade foram utilizadas algumas condições no tratamento das amostras por plasma. As seguintes condições são exibidas na tabela 2:

Tabela 2: Condições do sistema de plasma frio para o tratamento das amostras de PLA que foram caracterizadas pela técnica de microscopia de força atômica.

Gás	Argônio
Tensão	50 V
Tempo de aplicação	5 - 30 min
Gap	3 mm
Pressão	5 mbar

Neste tratamento também foram tratadas quatro amostras em tempos diferentes de 5, 10, 20 e 30 minutos. Após o tratamento por plasma as amostras foram armazenadas de forma adequada para posteriormente realizar a análise da modificação física da superfície do PLA através da técnica de AFM.

Esta técnica utilizou um microscópio de força atômica, modelo FlexAFM da Nanosurf, com o auxílio de uma sonda para fazer uma varredura nas amostras de PLA e gerar imagens com um tamanho lateral de 50 µm da superfície. A medida foi adquirida pelo modo de contato intermitente e a ponta (sonda) utilizada foi Tap190Al-G, numa taxa de varredura de 1 Hz. A resolução utilizada foi de (512 X 512) pixels e, após a obtenção, as imagens foram tratadas através do software WSxM 5.0 Develp 8.3. Esta técnica permitiu avaliar o comportamento da rugosidade

superficial das amostras através das imagens obtidas do PLA antes e após o tratamento por plasma.

O microscópio utilizado encontra-se no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) no Departamento de Física, UFSC.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR XPS

A verificação da composição química necessitou de condições especiais para o tratamento por plasma frio das amostras de PLA. Estas condições são exibidas na tabela 3:

Tabela 3: Condições do sistema de plasma frio para o tratamento das amostras de PLA que foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x.

Gás 1	Oxigênio
Gás 2	Nitrogênio
Tensão	100 V
Tempo de aplicação	4 min
Gap	3 mm
Pressão	5 mbar

Depois de realizar o tratamento, as amostras foram limpas duas vezes em isopropanol num banho de ultra-sons e inseridas em uma câmara de introdução sob alto vácuo, 24 horas antes da análise XPS.

A análise de XPS foi feita utilizando uma configuração experimental custom-built montada para a investigação de superfície, equipado com um sistema VSW XPS com a Classe 100 para análise de energia, usando a linha de Mg não monocromática (energia fóton de 1253,6 eV). A escala de energia foi calibrada para a posição de pico da Ag 3d^{5/2} (368,22 eV) usando um monocristal de Ag e Au 4f^{7/2} (83,96 eV) usando uma amostra de Au. A segunda calibração foi realizada a partir do pico de referência 1s de carbono (C 1s), com uma energia de ligação de 285 eV. Esta técnica permitiu verificar as mudanças na composição química da superfície do PLA.

O equipamento de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x está em Portugal, no Laboratório Metrovac no Departamento de Engenharia Física da Universidade Nova de Lisboa.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DO PLA POR DRX

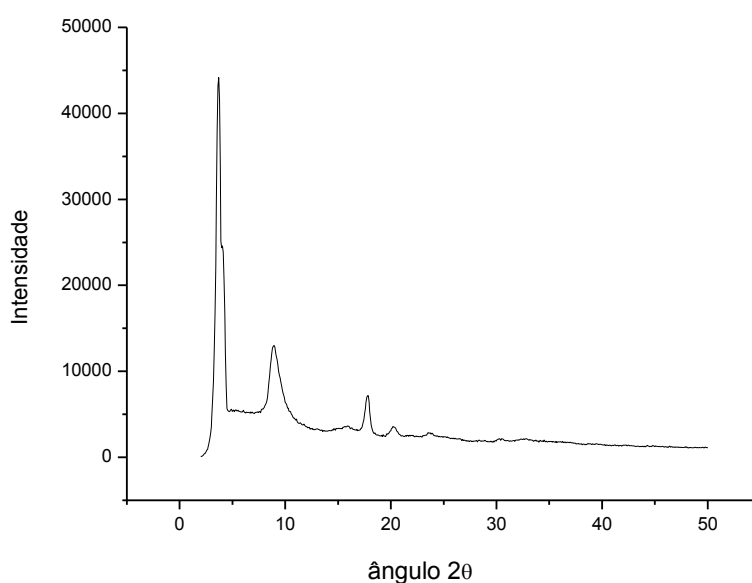
As amostras analisadas estavam na forma de *pellets* e não foram tratadas por plasma frio. Em torno de 3g de amostra foram inseridas no difratômetro com o auxílio de um suporte. O difratograma do PLA foi obtido a partir de um difratômetro D2-Phaser da Bruker. Este método permitiu determinar a fração percentual da fase cristalina do polímero.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difratometria de raios-x permitiu determinar a cristalinidade do PLA. O difratograma obtido está apresentado na figura 8.

Figura 8: Difratograma do PLA em forma de *pellet* sem o tratamento por plasma.

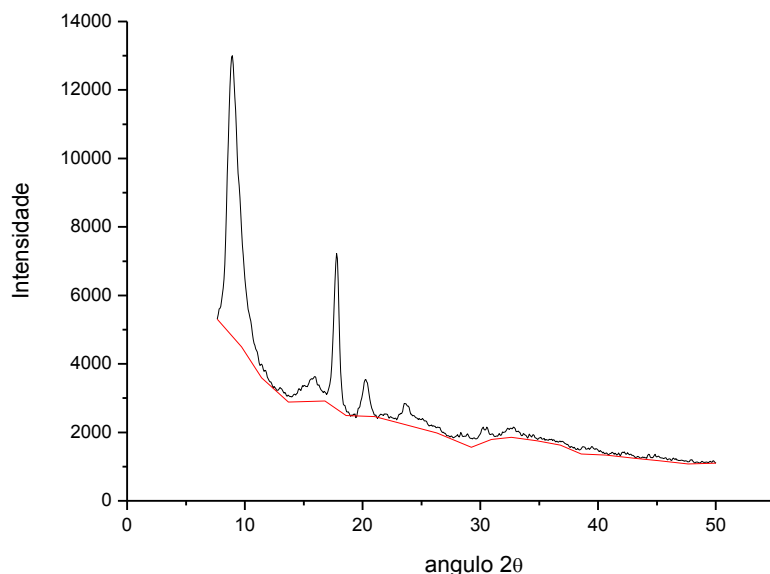


O resultado de difratometria de raios-x para o PLA em forma de *pellet*, mostra que este polímero é parcialmente amorfo.

O difratograma apresentou uma região de elevada intensidade em torno de $3,2^\circ$ e os outros dois picos que estão localizados em torno de $9,3^\circ$ e $19,4^\circ$. O pico localizado em $19,4^\circ$ é característico do PLA, que está coerente com os resultados obtidos por Rams et al.²⁴

A fração percentual da fase cristalina é determinada a partir da relação entre a área cristalina dos picos e a área total (equação 4). Para a determinação da cristalinidade o pico localizado em $3,2^\circ$ foi desconsiderado, pois é referente a um ruído do equipamento. Através de ajustes em um dispositivo computacional construiu-se a linha base e mediu-se a área total da curva e a área cristalina que está representada na figura 9.

Figura 9: Difratoograma do poli (ácido lático) com a linha base.



A área total da curva encontrada (A_t) foi 161.627,4 e a área cristalina (A_c) foi 20.205,5.

$$\frac{A_c}{A_t} \times 100 = \% \text{ de cristalinidade.} \quad (4)$$

$$\frac{20.205,6}{161.627,4} \times 100 = 12,5 \%$$

A cristalinidade do PLA obtida a partir do difratograma foi de 12,5 %.

5.2. MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

A figura 10 apresenta o resultado das medidas do ângulo contato entre a superfície do PLA com relação à água. As medidas foram feitas 432 h (18 dias) após o tratamento de plasma e permitem avaliar a alteração da molhabilidade da superfície do PLA de acordo com o tempo de aplicação do plasma.

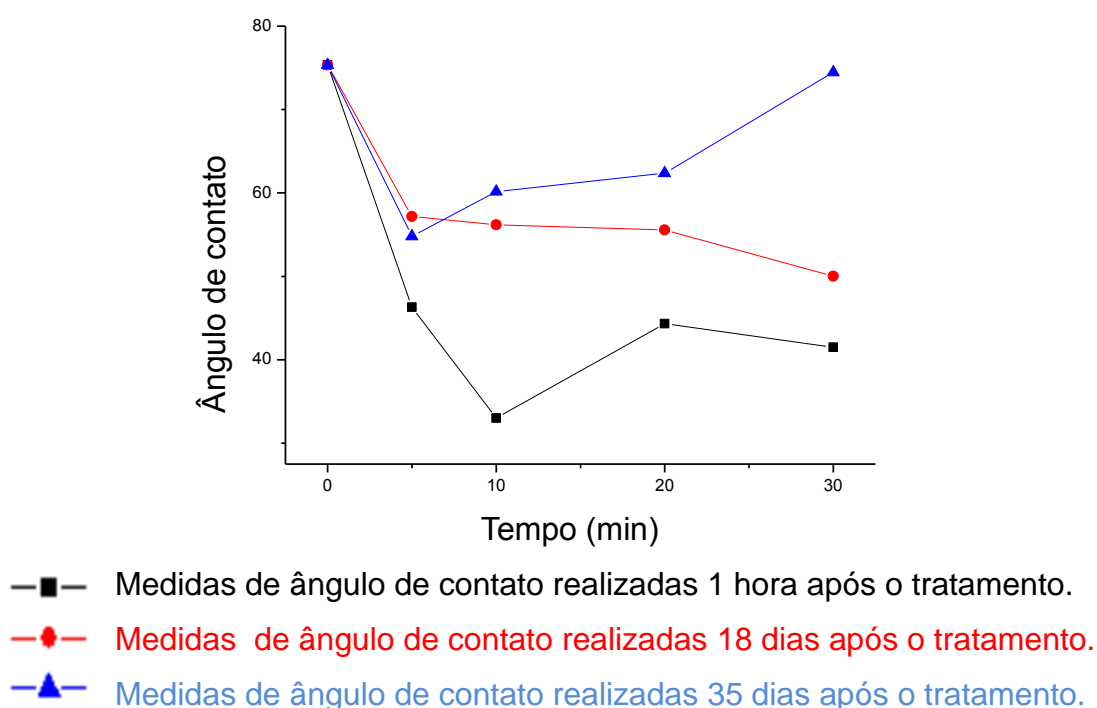
Figura 10: Imagens do ângulo de contato da superfície com relação à água, para diferentes tempos de aplicação de plasma. A) Amostra sem tratamento. B) 5 min de trat. C) 10 min de trat. D) 20 min de trat. E) 30 min de trat.



Considerando os erros experimentais inerentes às medidas e que as imagens não possuem a mesma aproximação é possível notar já nos primeiros cinco minutos de aplicação um aumento da molhabilidade do PLA, ou seja, redução do ângulo de contato.

A figura 11 apresenta a variação do ângulo de contato de acordo com o aumento do tempo de exposição da amostra nos tempos de 0, 5, 10, 20 e 30 minutos. Cada linha de cor diferente na figura representa uma medida de ângulo de contato realizada em quatro tempos de tratamento diferentes. Por exemplo, na linha de cor preta é a primeira medida de ângulo de contato realizada um hora após a aplicação de plasma sob as amostras. Outra relação que é possível observar na figura 11 também, é a da molhabilidade com a restauração hidrofóbica após trinta e cinco dias da aplicação do plasma nas amostras.

Figura 11: Variação do ângulo de contato das amostras de PLA, que foram tratadas por plasma frio em diferentes tempos de 0, 5, 10 20 e 30 minutos.



A partir destes dados nota-se que o ângulo de contato diminuiu consideravelmente logo após a aplicação do plasma, chegando a 33° após dez minutos de tratamento. Isto significa que a superfície se tornou mais hidrofílica, pois o ângulo é muito menor comparado ao ângulo da amostra sem tratamento.

Porém, a partir das medidas de (840 h após a aplicação do plasma) é observado um aumento do ângulo de contato chegando a um valor máximo de 74° para a amostra com trinta minutos de tratamento, valor próximo ao encontrado para a amostra sem tratamento.

A restauração hidrofóbica acontece, pois as cadeias poliméricas podem sofrer reorientações ou rearranjos ao passar do tempo, modificando/restaurando a sua estrutura à forma original e deste modo aumentando o ângulo.²⁵

Resultados similares foram observados no trabalho de Carrino et al.²⁶

5.1.1 Medida da Energia de Superfície

Utilizando o modelo geométrico de Owens e Wendt com o auxílio do software é possível estimar a energia de superfície e as componentes polar e dispersiva (γ^p e γ^d) do PLA utilizando dois líquidos diferentes (água e diiodometano) com γ_L^d e γ_L^p conhecidas. A tabela 4 apresenta os valores da energia superficial e das componentes polares e dispersivas para o PLA sem tratamento e com tratamento por 30 min após 35 dias.

Tabela 4: Valores estimados da energia de superfície do PLA sem tratamento e com tratamento por 30 min após 35 dias.

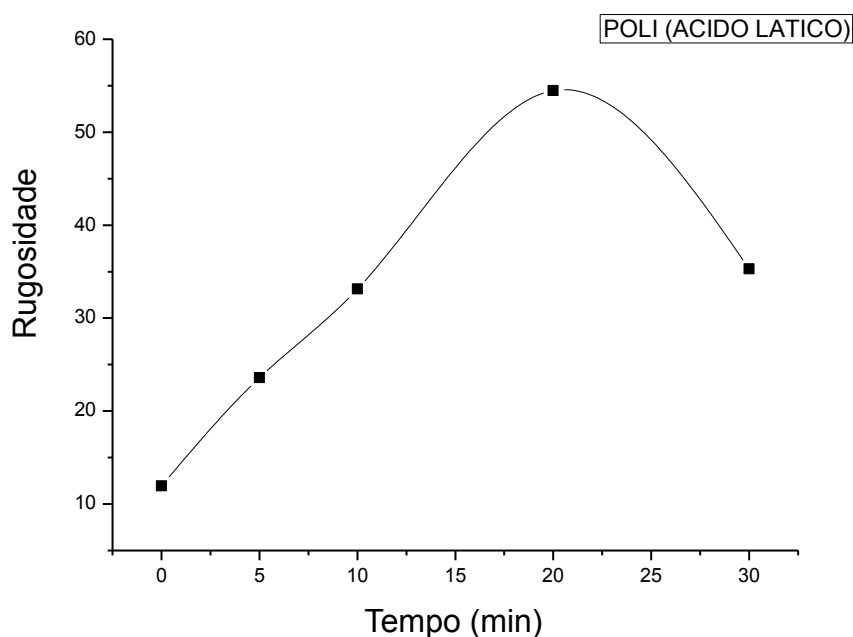
Amostra	γ_L^p (mJ.m ⁻²)	γ_L^d (mJ.m ⁻²)	γ (mJ.m ⁻²)
PLA sem tratamento	5,71	38,59	44,30
PLA 35 dias após o trat. de 30 min	10,68	32,98	43,66

Nota-se que a contribuição da componente polar aumentou depois da aplicação do plasma e a contribuição da componente dispersiva diminuiu. No entanto após 35 dias a energia superficial apresenta um valor similar a amostra não tratada. Estes valores estão em concordância com os resultados obtidos por Jordá-Vilaplana et al.³

5.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A utilização da técnica de AFM permitiu obter valores rugosidade do PLA após o tratamento por plasma em diferentes tempos de 0, 5, 10, 20 e 30 minutos. A figura 12 mostra os dados de rugosidade obtidos.

Figura 12: Análise quantitativa da rugosidade das amostras de PLA que foram tratadas por plasma frio em diferentes tempos de 0, 5, 10 20 e 30 minutos.



Podemos notar que a rugosidade aumenta linearmente com o aumento de tempo de exposição da amostra ao plasma passando por um valor máximo (54,46 nm) em 20 min de tratamento e depois começa a diminuir.

Isto acontece porque a ação do plasma produz muitas espécies como elétrons fótons, íons, radicais que causam erosão na superfície do polímero. Resultados similares foram também observados por Jordá-Vilaplana et al.³ O decréscimo da rugosidade está relacionada as características do plasma, que depende principalmente da energia aplicada ao sistema (kW) e da dureza ou cristalinidade da superfície polimérica. Como a energia aplicada e a cristalinidade são constantes o máximo de rugosidade está relacionado ao máximo de erosão que o plasma consegue produzir na superfície que neste caso é de 54,46 nm. A erosão acontece primeiro na superfície menos cristalina do polímero ou seja na superfície mais mole e depois a erosão avança nas partes mais duras reduzindo desta forma a rugosidade conforme mostrado na Fig. 13. Este dados nos permitem concluir que a

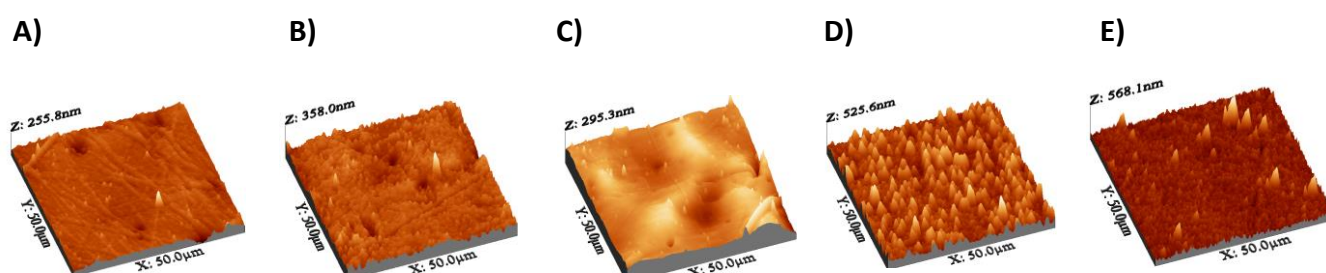
espessura máxima que o plasma consegue remover da superfície é de aproximadamente 54 nm nas condições experimentais do sistema.

A figura 13 mostra imagens de AFM do PLA em três dimensões com tamanho lateral de 50 μm da sup. Os pontos brancos nas imagens são os picos mais altos que podem estar relacionados às áreas mais duras do polímero em que a erosão do plasma foi menos eficiente, ou seja, demora mais tempo para remover. A amostra não tratada apresenta uma superfície mais lisa (Figura 13 A).

Podemos observar nestas figuras a diferença da morfologia da superfície do PLA antes do tratamento e depois. A figura 13 A apresenta algumas fibras que são uma característica original do PLA sem tratamento.

Devido ao ataque do plasma não é mais possível observar estas fibras nas outras imagens, apenas algumas ranhuras e filamentos que são causados pelo plasma. A partir das imagens também fica notável o aumento gradativo e o decaimento da rugosidade conforme o tempo de aplicação do plasma. A rugosidade apresentou um máximo no tempo de vinte minutos que pode ser observado também na figura 13 D e a homogeneidade observada na figura 13

Figura 13: Imagens da superfície do PLA em três dimensões: A) sem tratamento. B) 5 min de trat. C) 10 min de trat. D) 20 min de trat. E) 30 min de trat.

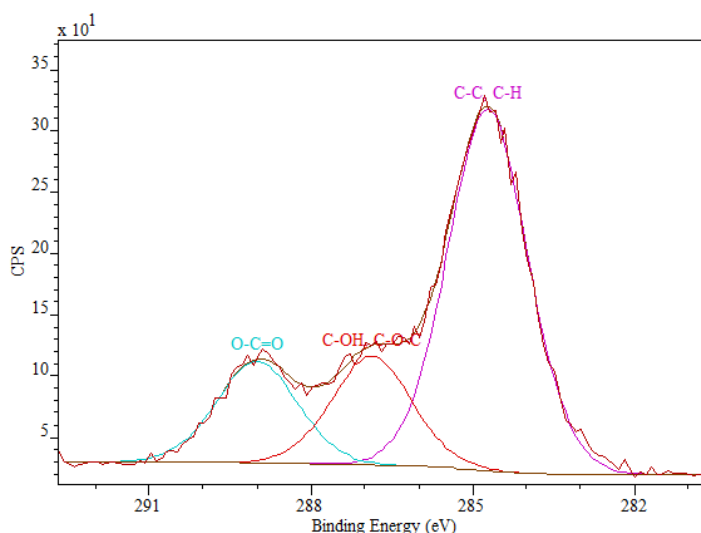


5.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

A análise de XPS é utilizada a fim de estudar a funcionalização da superfície pelo plasma e obter informações sobre os grupos funcionais inseridos nas unidades monoméricas do polímero e a quantidade relativa de cada grupo presente na superfície antes e depois do tratamento por plasma de O_2 e N_2 .

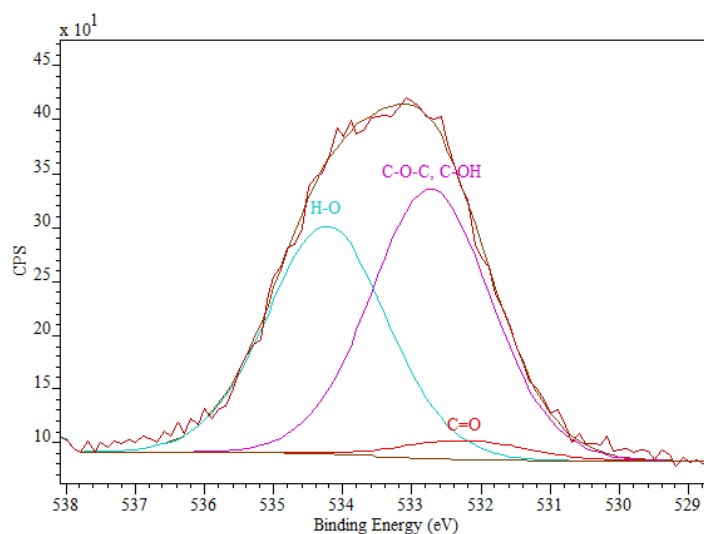
As deconvoluções e a verificação das energias de ligação do PLA foram realizadas antes e depois do tratamento de plasma. As figuras 14 e 15 mostram as deconvoluções da região do C1s e do O1s, respectivamente, da amostra de PLA.

Figura 14: Deconvoluções dos picos na região C1s do PLA antes do tratamento por plasma.



No espectro, Fig. 14 da região do C1s é possível observar três picos, um em 284,8 eV que representa as ligações C-C, C-H, em 286,97 eV que se refere as ligações C-OH ou C-O-C e por último em 289,11 eV a ligação do grupo O-C=O.

Figura 15: Deconvoluções dos picos na região O1s do PLA antes do tratamento por plasma.



No espectro, Fig. 15 da região do O1s podemos notar três picos também, um em 532,7 eV que representa as ligações dos grupos C-O-C ou C-OH, outro pico com uma energia de ligação em 532,3 eV referente ao grupo C=O e o último pico referente a H₂O em 534,2 eV.

As tabelas 5 e 6 mostram a composição química do PLA sem tratamento.

Tabela 5: Composição total de carbono na superfície do PLA sem tratamento e a quantidade relativa dos grupos na região de C1s.

Elemento	Grupo Funcional	a.%	Área Total C %
C	C-C ou C-H	62,03	69,40
	C-OH ou C-O-C	19,35	
	O-C=O	18,61	

Tabela 6: Composição total de oxigênio na superfície do PLA sem tratamento e a quantidade relativa dos grupos na região de O1s.

Elemento	Grupo Funcional	a.%	Área Total de O %
O	C-O-C ou C-OH	54,48	30,6
	H ₂ O	43,79	
	C=O	1,73	

Os espectros do PLA (Figuras 14 e 15) mostram que a amostra sem tratamento é caracterizada principalmente pelas contribuições de grupos que fazem parte da estrutura do polímero, como as ligações C-C ou C-H e O-C=O. Os resultados estão coerentes com o trabalho de Jordá-Vilaplana et al.³

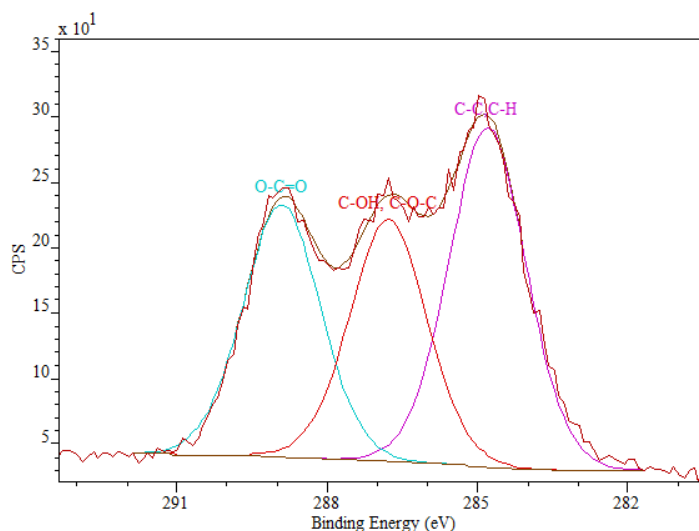
O aparecimento da energia de ligação em 289,11 eV no espectro da região C1s que pode ser do grupo C-OH, está relacionado a impurezas presentes na superfície do PLA, já que o PLA não possui nenhum grupo OH na estrutura no entanto a presença deste grupo aparece em todos os espectros.

Podemos observar também a presença de moléculas de água no espectro da região O1s que possui uma energia de ligação em 534,2 eV. Esta água também não faz parte da estrutura do polímero então deve estar adsorvida na superfície do polímero através de fracas interações físicas.

A percentagem atômica na amostra sem tratamento é caracterizada por 69,40 % de carbono e 30,6 % de oxigênio.

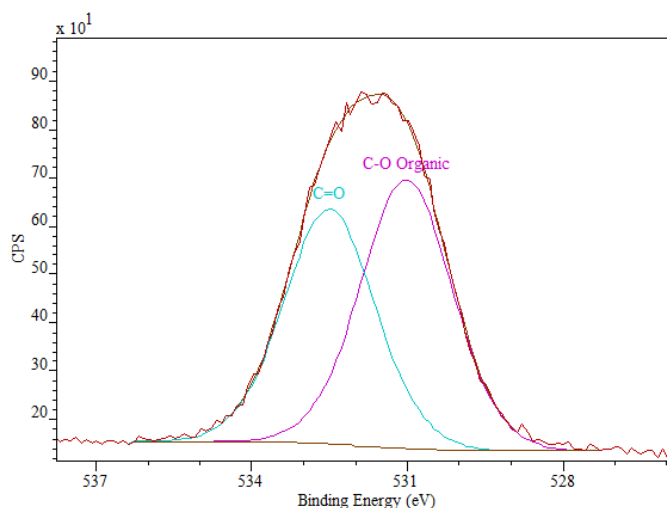
As figuras 16 e 17 mostram as deconvoluções da região do C1s e do O1s, respectivamente, da amostra de PLA tratada por plasma de O₂.

Figura 16: Deconvoluções dos picos na região C1s do PLA depois do tratamento por plasma de O₂.



Assim como no trabalho de Jordá-Vilaplana et al.³ o espectro da região do C1s podemos ver três picos, um em 284,8 eV que se refere as ligações C-C, C-H, em 286,78 eV que se refere as ligações C-OH ou C-O-C e por último em 288,91 eV referente a ligação do grupo O-C=O.

Figura 17: Deconvoluções dos picos na região O1s do PLA depois do tratamento por plasma de O₂.



No espectro da região do O1s (Fig.17) podemos notar dois picos, um em 531 eV que representa a ligação do grupo C-O e o outro pico com uma energia de ligação em 532,5 eV referente ao grupo C=O.

A composição química do PLA após o tratamento por plasma de O_2 é apresentada nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Composição total de carbono na superfície do PLA e a quantidade relativa dos grupos na região de C1s após o tratamento por plasma de O_2 .

Elemento	Grupo Funcional	a. %	Área Total de C %
C	C-C ou C-H	40,46	58,70
	C-OH ou C-O-C	28,95	
	O-C=O	30,58	

Tabela 8: Composição total de oxigênio na superfície do PLA e a quantidade relativa dos grupos na região de O1s após o tratamento por plasma de O_2 .

Elemento	Grupo Funcional	a. %	Área Total de O %
O	C-O	53,33	41,29
	C=O	46,67	

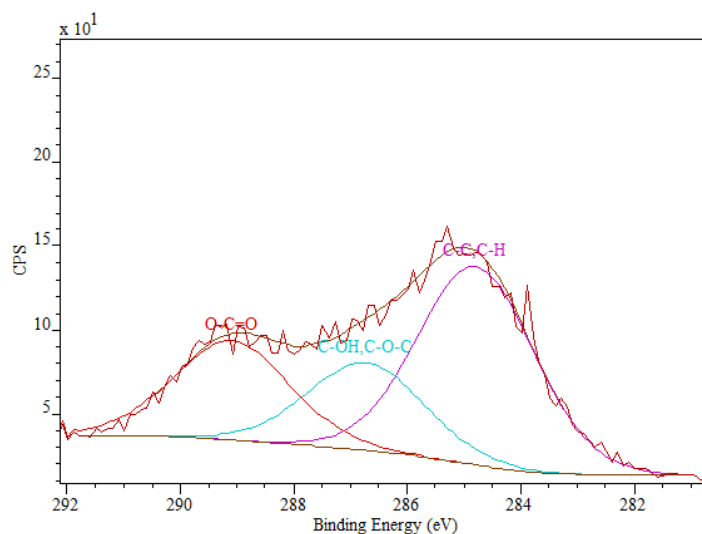
A figura 17 mostra o surgimento do grupo C-O com uma energia de ligação 532,5 eV contribuindo com um aumento de 10,66 % de oxigênio na superfície comparado a amostra sem tratamento.

Este efeito é devido ao ataque preferencial do plasma aos oxigênios presentes na estrutura do PLA. Isto acontece devido à alta reatividade do oxigênio, que provoca um aumento das funcionalidades contendo oxigênio, como os grupos C=O e C-O. A funcionalização destes grupos polares pode deixar a superfície mais hidrofílica.

Ainda comparando os espectros da amostra antes e após o tratamento é possível observar que o grupo C-OH pode ser mesmo uma contaminação vinda da fabricação do polímero, pois este grupo surge novamente com uma energia de ligação em 288,91 eV. Por último, para provar que a molécula de água estava somente adsorvida na superfície, esta não foi detectada nos espectros após o tratamento.

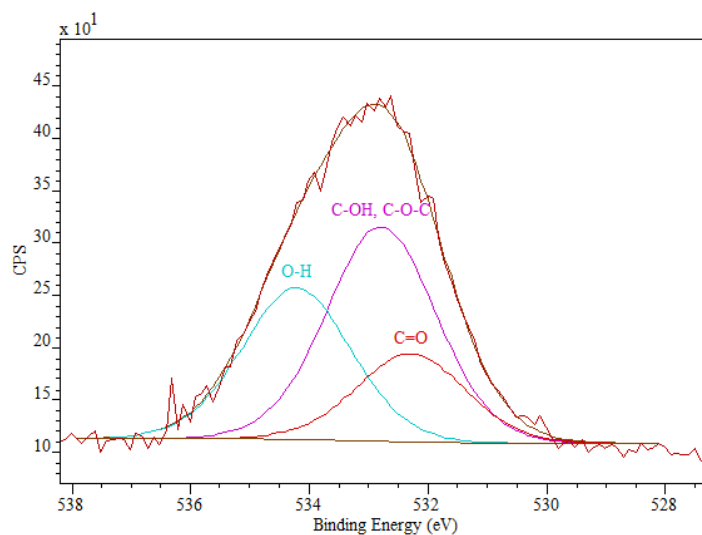
As figuras 18, 19 e 20 mostram as deconvoluções da região do C1s e do O1s e N1s respectivamente, da amostra de PLA tratada por plasma de N_2 .

Figura 18: Deconvoluções dos picos na região C1s do PLA após o tratamento por plasma de N_2 .



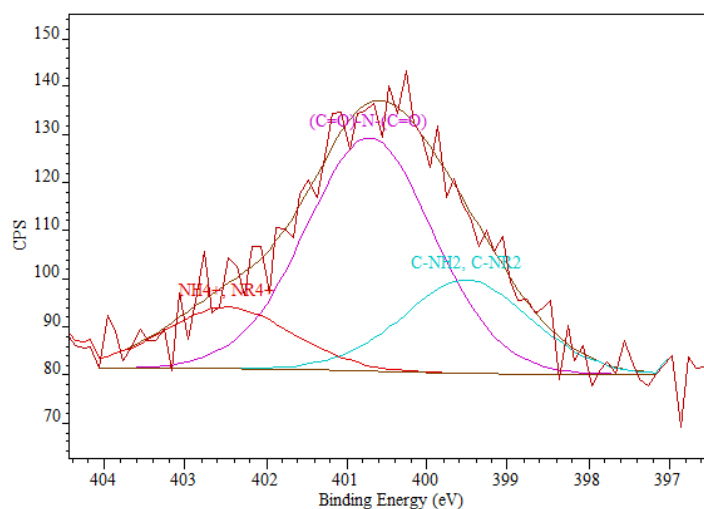
Podemos observar no espectro da região do C1s três picos, um em 284,8 eV que corresponde as ligações C-C, C-H, em 286,76 eV que se refere as ligações C-OH ou C-O-C e em 289,11 eV a ligação do grupo O-C=O.

Figura 19: Deconvoluções dos picos na região O1s do PLA após o tratamento por plasma de N_2 .



No espectro do O1s o pico em 532,72 eV representa os grupos C-O-C e C-OH, em 532,28 eV representa o grupo C=O e o último pico desta região em 534,33 eV apresenta H_2O .

Figura 20: Deconvoluções dos picos na região N1s do PLA após o tratamento por plasma de N₂.



No espectro do N1s é possível ver três picos, um com energia em 399,50 eV que corresponde aos grupos C-NR₂ ou C-NH₂, 400,70 eV que se refere ao grupo C=O-N-C=O e o último pico em 402,77 eV correspondente aos grupos NH₄⁺ ou NR₄⁺.

A composição química do PLA após o tratamento por plasma de N₂ é apresentada nas tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9: Composição total de carbono na superfície do PLA e a quantidade relativa dos grupos na região de C1s após o tratamento por plasma de N₂.

Elemento	Grupo Funcional	a.%	Área Total de C %
C	C-C ou C-H	51,49	54,04
	C-OH ou C-O-C	22,50	
	O-C=O	26,01	

Tabela 10: Composição total de oxigênio na superfície do PLA e a quantidade relativo dos grupos na região de O1s após o tratamento por plasma de N₂.

Elemento	Grupo funcional	a.%	Área Total de O %
O	C-OH ou C-O-C	51,36	37,42
	C=O	21,06	
	H ₂ O	27,59	

Tabela 11: Composição total de nitrogênio na superfície do PLA e a quantidade relativa dos grupos na região de N1s após o tratamento por plasma de N₂.

Elemento	Grupo Funcional	a.%	Área Total de C %
N	C-NR ₂ ou C-NH ₂	23,52	8,52
	C=O [⊕] -N-C=O	60,65	
	NH ₄ ⁺ ou NR ₄ ⁺	15,83	

Este tratamento verifica a presença dos mesmos grupos presentes nos outros espectros como C-C ou C-H, C-OH ou C-O-C, O-C=O com exceção dos grupos nitrogenados como o C-NR₂ ou C-NH₂, C=O[⊕]-N-C=O, NH₄⁺ ou NR₄⁺ e da H₂O que aparece adsorvida na amostra novamente.

O tratamento utilizou o gás N₂, por isso observa-se o surgimento das contribuições dos grupos nitrogenados. O surgimento destes grupos contribui para uma funcionalidade da superfície que equivalem a 8,52 % da composição total da amostra tratada.

A inserção 8,52 % de grupos nitrogenados na superfície está relacionada a diminuição de 3,87 % do total de átomos de carbono presentes na superfície do PLA após o tratamento por plasma de O₂ e a diminuição de 4,66% do total de átomos de oxigênio presentes na superfície do PLA após o tratamento por plasma de O₂.

Tabela 12: Composição de elementos e de grupos funcionais na superfície do PLA antes e depois do tratamento por plasma de O₂ e N₂.

Amostra	Elemento	Grupo funcional	a.%	Total %
PLA antes do tratamento	C	C-C ou C-H	62,03	69,40
		C-OH ou C-O-C	19,35	
		O-C=O	18,61	
PLA antes do tratamento	O	C-O-C ou C-OH	54,48	30,6
		H ₂ O	43,79	
		C=O	1,73	
PLA após o trat. plasma O ₂	C	C-Co u C-H	40,46	58,70
		C-OH ou C-O-C	28,95	
		O-C=O	30,58	

PLA após o trat. plasma O ₂	O	C-O	53,33	41,29
		C=O	46,67	
PLA após o trat. plasma N ₂	C	C-C ou C-H	51,49	54,04
		C-OH ou C-O-C	22,50	
		O-C=O	26,01	
PLA após o trat. plasma N ₂	O	C-OH ou C-O C	51,36	37,42
		C=O	21,06	
		H ₂ O	27,59	
PLA após o trat. plasma N ₂	N	C-NR ₂ ou C-NH ₂	23,52	8,52
		\oplus C=O-N-C=O	60,65	
		NH ₄ ⁺ ou NR ₄ ⁺	15,83	

6. CONCLUSÕES

A difração de raios-x mostrou que o PLA é um polímero amorfo com apenas 12,5 % de cristalinidade o que torna o ataque por plasma mais eficiente, já que a superfície não é tão compacta.

Os dados de ângulo de contato, energia de superfície e da componente polar mostraram mudanças significativas da molhabilidade do PLA após o tratamento por plasma. Os resultados de ângulo de contato mostraram que a superfície do PLA mudou de hidrofóbica para hidrofílica e após trinta dias houve restauração hidrofóbica total.

A técnica de AFM permitiu determinar a variação da rugosidade com o tempo de tratamento por plasma. O perfil apresentado mostra um aumento da rugosidade até aproximadamente 54 nm em vinte minutos sendo este o valor máximo obtido considerando as condições experimentais do plasma e a dureza da amostra.

O tratamento por plasma em trinta minutos reduziu a rugosidade e a restauração hidrofóbica foi 100% após 35 dias.

Os resultados mostram que o rearranjo da superfície do polímero está sendo favorecido pela redução da rugosidade ao mesmo tempo que a redução da rugosidade também reduz o efeito sobre o ângulo de contato, portanto a restauração hidrofóbica é total. Enquanto que em 5, 10 e 20 min de tratamento a rugosidade é elevada dificultando a restauração hidrofóbica conforme mostrado na figura 12.

A análise da composição química por XPS possibilitou avaliar inserção de grupos polares na superfície do polímero. Houve um aumento de átomos de nitrogênio na superfície, quando utilizou-se o plasma de N₂ e quando utilizou-se o plasma de O₂ houve um aumento ainda maior de átomos de oxigênio na superfície cerca de 10,66%, tornando a superfície mais hidrofílica.

7. TRABALHOS FUTUROS

Uma aplicação para este trabalho seria utilizar a técnica de plasma frio para tratar as superfícies das amostras de PLA e verificar o comportamento da adesão utilizando ensaios microbiológicos ou para avaliar o aumento da biodegradabilidade deste material após o tratamento por plasma.⁵

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ PLÁSTICO, A. B. DA I. DO. **Perfil 2013 da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**. p. 33, 2013.
- ² BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, p. 127–139, 2011.
- ³ JORDÁ-VILAPLANA, A. et al. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment. **European Polymer Journal**, v. 58, p. 23–33, 2014.
- ⁴ DE GEYTER, N.; MORENT, R. **Cold plasma surface modification of biodegradable polymer biomaterials**. Bélgica: Universidade de Ghent. 2014. p. 202-220.
- ⁵ BORGES, A. M. G. et al. Polymer films with surfaces unmodified and modified by non-thermal plasma as new substrates for cell adhesion. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 3, p. 1315–1324, 2013.
- ⁶ FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press. 2008. p. 2-14.
- ⁷ FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 2, p. R1, 2005.
- ⁸ ISTADI; AMIN, N. A. S. Co-generation of synthesis gas and C2+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: **A review**. **Fuel**, v. 85, n. 5–6, p. 577–592, 2006.
- ⁹ Felix T. **Estudo Cinético da Dinâmica de Restauração Hidrofóbica de Polímeros Sintéticos Modificados Superficialmente por Plasma não Térmico**. **Qualificação de Doutorado**, PPGQMC-UFSC 2015.
- ¹⁰ FRIEDRICH, J.; APPLICATIONS, T. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces** . Weinheim, Germany. 2012. p.2-9.
- ¹¹ TUMLOS, R. et al. Results of the study of chemical-, vacuum drying- and plasma-pretreatment of coconut (Cocos nucifera) lumber sawdust for the adsorption of methyl red in water solution. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 2, p. S425–S429, 2011.
- ¹² PAOLI. M.A Degradação e Estabilização de Polímeros. 2a ed. Brasil: **Chemkeys**, 2008. p.1-7, 197-205.
- ¹³ GNANOU, Y.; FONTANILLE, M. **Chemistry of Polymers**. New Jersey. 2008.p.2-8.
- ¹⁴ PANKAJ, S. K. et al. Characterization of polylactic acid films for food packaging as affected by dielectric barrier discharge atmospheric plasma. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 21, p. 107–113, 2014a.

- ¹⁵ SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, Edgard Blicher, São Paulo 1975.
- ¹⁶ ADAMSON, A.; GAST, A. **Physical Chemistry Of Surfaces** (Adamson, Gast 6Ed, Wiley, 1997).pdf, 1997.
- ¹⁷ NISHIME, T.O.C. **Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamentos de materiais e esterilização (tese de mestrado)**. Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista , Guaratinguetá. 2015. p. 47-53.
- ¹⁸ FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 40–52, 1964.
- ¹⁹ OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, n. 8, p. 1741–1747, 1969.
- ²⁰ SVANBERG, S. **Atomic and molecular spectroscopy**. 4 ed. Nova Iorque Springer. 2003. p. 591 ZINCO.
- ²¹ SHAKESHEFF, K. M.; DAVIES, M. C.; LANGER, R. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Static Secondary Ion Mass Spectrometry (SSIMS) of biomedical polymers and surfactants. In A J Milling, **Surface characterization methods**. Nova Iorque.
- ²² HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, 1997.
- ²³ Santos, A.F. **Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno (tese de doutorado)**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011. p56-58.
- ²⁴ RAMS, J. et al. Application of atomic force microscopy to the study of blown polyethylene films. **Polymer Testing**, v. 31, n. 1, p. 136–148, 2012.
- ²⁵ PANKAJ, S. K. et al. Applications of cold plasma technology in food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 5–17, 2014b.
- ²⁶ CARRINO, L.; POLINI, W.; SORRENTINO, L. Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 153–154, n. 1–3, p. 519–525, 2004.